

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika Instituut

Kristel Möldre

Titaandioksiidi aatomkihtsadestamine kvartsile ja safiirile: aluste mõju õhukeste kilede kasvukiirusele ja struktuurile

Bakalaureusetöö materjaliteaduse erialal

Juhendajad: Jaan Aarik

Aivar Tarre

Tartu 2012

Sisukord

1. Sissejuhatus	3
2. Uurimistöö taust	5
2.1 TiO ₂ olulisemad omadused ja rakendused	5
2.2 Aatomkihtsadestamine kui meetod tahkisekilede sadestamiseks	6
2.3 Meetodid tahkisekilede kasvu ja omaduste uuringuteks	9
2.3.1 Dielektrikpeegeldus	9
2.3.2 Ramanspektroskoopia	10
2.3.3 Röntgendifraktsioonanalüüs	11
2.3.4 Röntgenfluorestsents-spektromeeria	12
3. Eksperiment	13
3.1 Kasvutingimused	13
3.2 Analüüsimetodid	14
4. Tulemused ja nende analüüs	15
4.1 Kile kasvukiiruse sõltuvus kasvualusest ja temperatuurist	15
4.2 Dielektrikpeegeldus	18
4.3 Struktuur	19
5. Kokkuvõte	30
6. Kasutatud kirjandus	31
Summary	34

1. Sissejuhatus

Titaandioksiidil (TiO_2) on äärmiselt palju rakendusalasid, alates ravimi- ja kosmeetikatööstusest, kus seda kasutatakse peamiselt värvaine ja täitematerjalina kuni mikro- ja nanoelektronikani välja. Laialdast huvi pakuvad just TiO_2 õhukesed kiled oma eriliste omaduste poolest. Näiteks optiliste katete ja mikroelektronikaseadiste valmistamisel on atraktiivne TiO_2 kilede suur murdumisnäitaja ning dielektriline konstant. Titaandioksiidkiled leiavad rakendust ka katalüsaatorites, gaasisensorites ning korrosioonivastastes katetes. Erinevad kasutusalaad seavad TiO_2 omadustele kindlad nõuded, vahel on tarvis väga ühtlase paksusega ja siledaid kilesid, kuid mõnes teises valdkonnas võib olla vajadus hoopis suure eripinnaga materjali järele.

Üheks paremaks meetodiks TiO_2 kilede kasvatamisel on aatomkihtsadestamine. Aatomkihtsadestamine võimaldab põhimõtteliselt saavutada väga täpset kontrolli kasvatatava kile paksuse üle ja saada ühtlase paksusega kilesid ka väga keerulise pinnastruktuuriga alustel. Seetõttu võib seda meetodit edukalt kasutada TiO_2 kilede sünteesimiseks erinevate rakenduste jaoks, eriti juhtudel, kui vajatakse väga õhukesi kilesid. Aatomkihtsadestamise eripäraks on see, et kile kasvab järjestikuste pinnareaktsioonide tulemusena ja sellepärast sõltub kile kasvukiirus tema enda pinnaomadustest ning kasvu algfaasis ka alusmaterjalist, mille peale kilet kasvatatakse.

TiO_2 kilede omadused, s.h. pinnaomadused, sõltuvad väga tugevasti nende struktuurist. Struktuuri mõjutavad omakorda kasvutingimused. Lisaks võib kilede struktuur sõltuda aluse struktuurist ja muutuda ka kile kasvu käigus [1]. See kõik avaldab mõju ka kilede kasvukiirusele nende aatomkihtsadestamisel. Sellest tulenevalt oleks oluline jälgida kilede kasvamist reaalselt. Üheks meetodiks, mis selleks otstarbeks sobib on astmeline dielektrikpeegeldus [2]. Siingi on aga probleemiks see, et kilede kasvu käigus toimuvad struktuurimuutused mõjutavad kilematerjali omadusi ja seega optilist signaali, mida dielektrikpeegelduse mõõtmisel jälgitakse. Seepärast oleks vaja teada kasvuparameetrite mõju kasvava kile omadustele, et siduda reaalselt saadud andmeid paremini kasvava kile paksusega.

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk oli uurida aatomkihtsadestamise meetodil kasvatatud TiO_2 kilesid erinevate meetoditega, et selgitada välja, kuidas nende kilede struktuur sõltub alusest, temperatuurist ning paksusest ja kuivõrd usaldusväärsed on astmelise dielektrikpeegelduse mõõtmised tingimustes, kus kilede omadused võivad

aatomkihtsadestamise käigus muutuda. Töös keskendutakse suhteliselt kõrgetele kasvutemperatuuridele, kus sellised muutused peaksid olema küllaltki suured ja seega kergemini tuvastatavad.

Töö esimeses pooles antakse ülevaade titaandioksiidi omadustest ja tema rakendusvõimalustest, samuti aatomkihtsadestamisest kui meetodist õhukeste kilede kasvatamiseks ning erinevatest võimalustest, kuidas uurida ja karakteriseerida kasvatatud kilede omadusi.

Teises pooles kirjeldatakse kasvukiiruse sõltuvust kasvutemperatuurist ja –alusest. Samuti esitatakse dielektrikpeegelduse jälgimisest saadud andmed ning võrdlus kasvujärgsete mõõtmiste tulemustega. Lõpuks tuuakse ramanspektroskoopia ja röntgendifraktsiooni mõõtmistel saadud struktuuriandmed, mis võimaldavad paremini mõista kasvukiiruse ja dielektrikpeegelduse mõõtmise tulemusi.

2. Uurimistöö taust

2.1 TiO₂ olulisemad omadused ja rakendused

TiO₂ esineb looduses tüüpiliselt rutiili, anataasi ja brukiidina [3, 4]. Neist kõige levinum on rutiil, mis on ka tasakaaluline vorm [4]. Rutiilil ja anataasil on tetragonaalne ning brukiidil ortorombiline kristallvõre. Anataas ja brukiit muudavad kuumutamisel oma struktuuri ja lähevad stabiilsemasse faasi ehk muutuvad rutiiliks. Titaandioksiidil on ka neli tihedat polümorfset vormi: ortorombiline α -PbO₂-tüüpi faas ehk TiO₂-II (Pbcn), monokliinse võrega baddelaiit (M I, P2₁/c), ortorombiline faas TiO₂-OII (Pbca) ja ortorombiline kotunniidi (PbCl₂) tüüpi faas ehk TiO₂-OII [5]. Kõrgetel rõhkudel (üle 4 GPa) ja temperatuuridel (850 ± 50°C) muutub rutiil α -PbO₂-tüüpi faasiks [3]. Toatemperatuuril püsib rutiil stabiilsena kuni 12 GPa-ni, siis muutub ta baddelaiidi tüüpi faasiks ning pärast rõhu alandamist, muutub ta baddelaiidist TiO₂-II [6]. Toatemperatuuril toimuvad titaandioksiidi üleminekud järgmiselt: rutiil → α -PbO₂-tüüpi faas → baddelaiidi tüüpi faas → ortorombiline TiO₂-OI struktuur → kotunniidi tüüpi faas TiO₂-OII [5]. α -PbO₂-tüüpi faas on metastabiilne atmosfäärirõhul, mis tähendab, et normaalarõhul kuumutades muutub ta tagasi rutiiliks. TiO₂-II faasi on võimalik saada ka anataasist ja brukiidist [7]. Titaandioksiidi TiO₂-II faasi tihedus on 4,34 g/cm³, s.t. umbes 2% suurem kui rutiilil [4]. Kõrgrõhufaaside kõvadus on aga lähedane teemandile [6]. Kõigis kirjeldatud titaanoksiidi faasides on titaan neljavalentne.

Tööstuslikuks kasutamiseks saadakse titaanoksiidi looduslikest mineraalidest. Seejuures pakuvad titaandioksiidi kõrgrõhufaasid suurt huvi geofüüsikas, sest nende olemasolu annab olulist informatsiooni Maa sisemuses toimunud protsesside kohta [6, 7, 8]. Töötlemata titaandioksiidi puhastatakse kloridiseerimise protsessis, mille tulemusena saadakse titaantetrakloriid (TiCl₄). TiCl₄ puhastatakse ja seejärel oksüdeeritakse puhtas O₂, mille tulemusena saab puhta TiO₂. Sellise töötlemise käigus tekib anataas. Selleks et saada titaandioksiidi rutiilina, lisatakse alumiiniumkloriidi, mis soodustab just rutiili teket.

Titaandioksiidi rakendusala on väga lai. Pulbrina lisatakse seda värvides, paberisse, ravimitesse ja toiduainetesse värvainena ning hambapastasse täitematerjalina. Tänu tema keemilisele stabiilsusele, suurele murdumisnäitajale ja/või dielektrilisele konstandile ning heale läbilaskvusele nähtavas ja lähi-infrapuna alas kasutatakse TiO₂ õhukesi kilesid isoleeriva materjalina elektroonika ja optoelektronika seadmetes, aktiivse kihina keemilistes sensorites, selgendavate ja peegeldavate optiliste katetena, passiveerivate ja selgendavate katetena päikesepatareides jne. Samuti leiab TiO₂ rakendust korrosioonivastaste

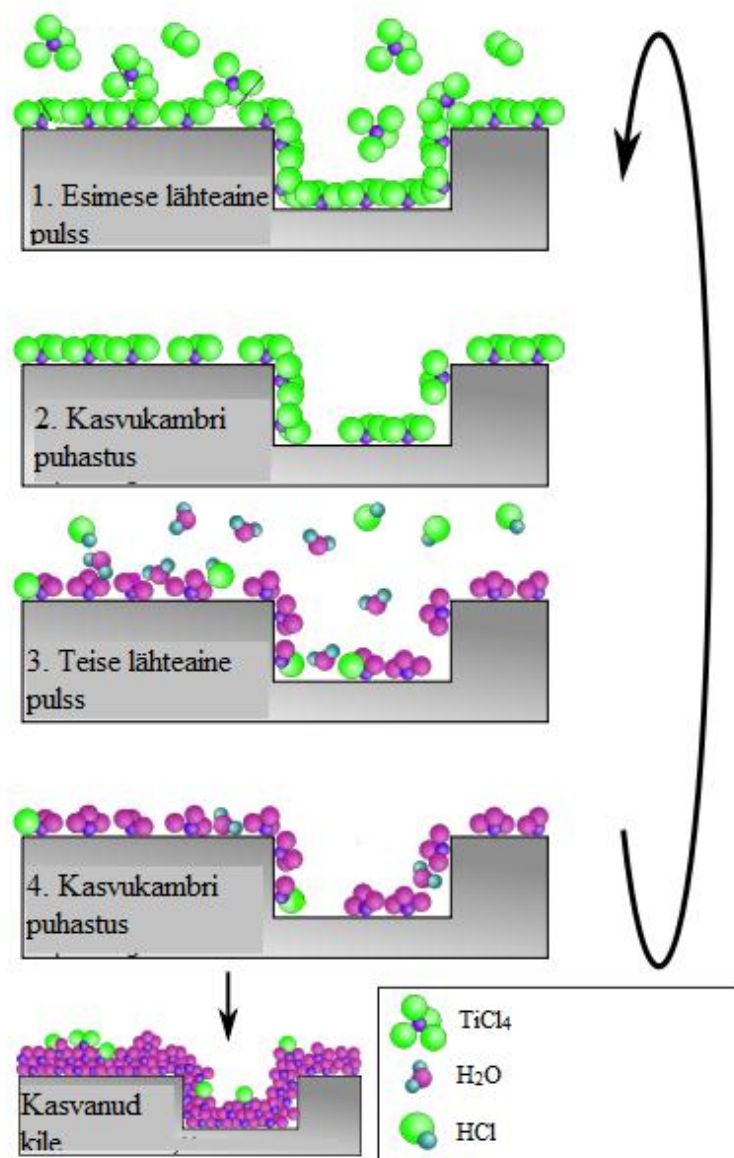
pinnakatetena, aga näiteks ka fotokatalüsaatorina, et eemaldada mürgiseid ja kantserogeenseid orgaanilisi jääkaineid veest. Elektroonika ja optoelektronika seadmetes peavad seal kasutatavad kiled olema reeglina väga ühtlase paksusega ja siledad. Samas katalüsaatorites ning mõnikord ka gaasisensorites, eelistatakse karedaid ja suure eripinnaga tahkisekilesid. Korrosioonivastaste katete puhul on sageli probleemiks keerulise ja ebaühtlase kujuga pinnad, mida on raske ühtlaselt katta [1, 9 – 11, 12].

TiO₂ kilesid saab kasvatada erinevate meetoditega, näiteks keemilise aurufaassadestamisega, elektronkiiraurustamisega, impulsslasersadestamisega, sool-geel-sadestamisega ning mitmete teiste meetoditega [10,12]. Aatomkihtsadestamine on meetod, mis võimaldab täpselt kontrollida kile paksust ning kasvatada ühtlase paksusega kihte ka keerulise kujuga pindadel. Käesolevas töös sünteesitaksegi titaandioksiidi aatomkihtsadestamise meetodil.

2.2 Aatomkihtsadestamine kui meetod tahkisekilede sadestamiseks

Aatomkihtsadestamine (ALD – ingl.k.: *Atomic Layer Deposition*) on keemiline meetod, õhukeste tahkisekilede sadestamiseks. Erinevalt teistest sarnastest tehnikatest on ALD ennastpiirav protsess, milles lähteainete aurud viiakse reaktorisse kordamööda ning tahkisekile sünteesitakse pinnal toimuvate iseküllastuvate keemiliste reaktsioonide tulemusena.

Kile kasvamine toimub seejuures tsükliliselt. Tsükleid korratakse nii mitu korda, kui on vaja soovitud paksuse saavutamiseks. Lihtsamatel juhtudel võib tsükkel koosneda neljast etapist (joonis 1). Esiteks viiakse reaktsioonitsooni esimese lähteaine aurud (näiteks TiCl₄), mis reageerivad kasvualusega, teiseks puhastatakse reaktsioonikamber liigsest lähteainest ja tekkinud kõrvalproduktidest, kas inertgaasi abil (tavaliselt Ar või N₂) või vakumeerimise teel, seejärel juhitakse kasvukambrisse teise lähteaine aurud (näiteks H₂O), mis reageerivad juba sadestatud kihiga ning neljandaks viiakse uuesti läbi reaktsioonitsooni puhastus. Tsükli lõppedes peaks pinna esialgne seisund olema taastatud, et iga järgmine tsükkel kordaks eelmist. Iga sellise kordusega kasvab üks kiht soovitavat materjali (näiteks TiO₂), mille paksus sõltub nii lähteainetest kui ka aluse temperatuurist [10]. Ühe tsükli pikkus sõltub lähteainete reaktiivsusest, sadestustingimustest (temperatuur ja rõhk) ja konkreetsest kasutatavast reaktorist (reaktori geomeetriast). Tavaliselt on ühe tsükli pikkuseks mõned sekundid. Juhul, kui lähteained on piisavalt aktiivsed ja neil puuduvad suured ligandid, saab tsükli pikkust vähendada, sest siis reageerivad lähteained pinnaga kiiremini ja nende juurdepääs kasvualusele on parem [14].

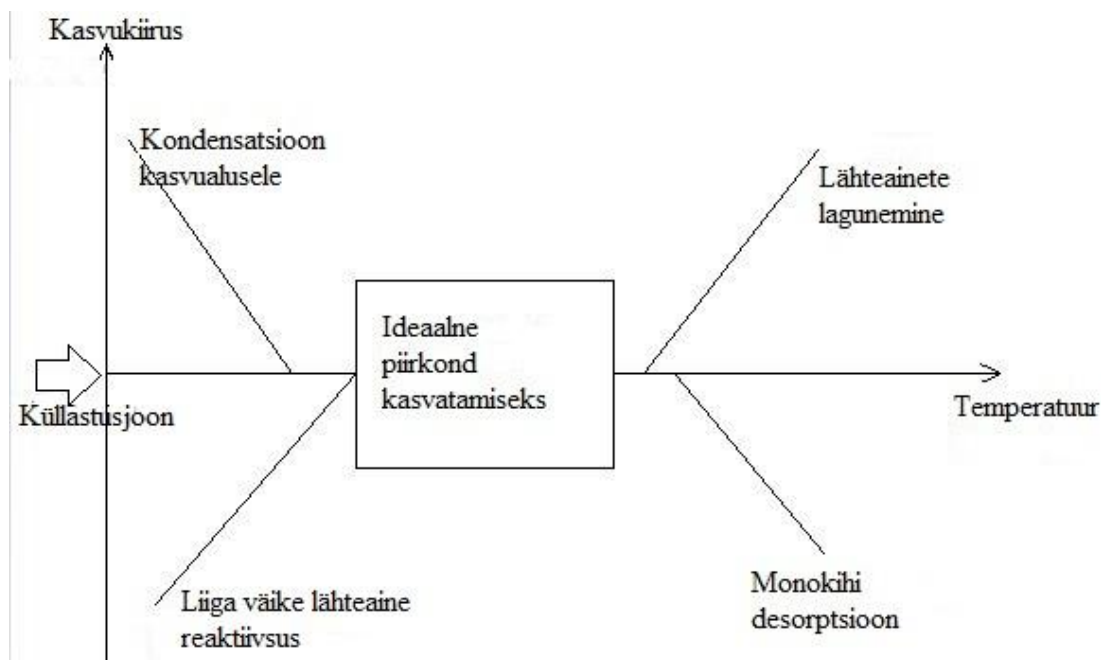


Joonis 1. Aatomkihtsadestamise tsükkel.

(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Atomic_layer_deposition_-_schematic_cycle_DE.svg , 01.05.2012)

Küllastusmehhanisme võimaldab aatomkihtsadestamise käigus kontrollida temperatuur. Kuigi isegi ideaalsetel tingimustel võib kile kasvukiirus jääda temperatuurist sõltuma, on see sõltuvus tavaliselt nõrk. Kui temperatuur on aga liiga madal, siis kile kasv võib olla väga kiire (joonis 2) kondensatsiooni pärast, ehk selle tõttu, et lähteaine(te) adsorptsioon ei ole küllastuv. Juhul, kui madalal kasvutemperatuuril on kasvukiirus aeglane, võib see olla tingitud sellest, et lähteaine ei reageeri aluse pinnaga sellel temperatuuril. Sellisel juhul annab temperatuuri tõstmine lisaenergiat reaktsioonide toimumiseks. Samas liiga kõrge temperatuuri korral võivad lähteained laguneda, mis suurendab kasvukiirust selle tõttu, et

kasvuprotsessid ei ole enam küllastuvad. Teise ebasoovitava alternatiivina võivad adsorptsioonil moodustunud vaheproduktid liiga kõrgetel temperatuuridel kasvualuselt desorbeeruda, mis vähendab kasvukiirust [15].

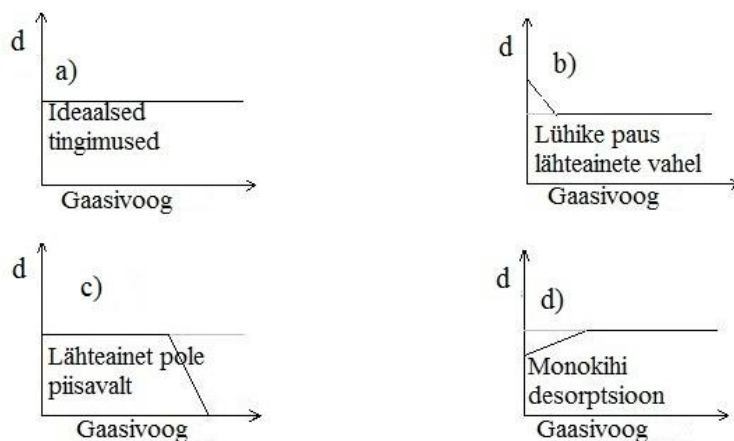


Joonis 2. Kile kasvukiiruse sõltuvus temperatuurist aatomkihtsadestamisel.

Selleks, et aatomkihtsadestamise protsess õnnestuks, tuleb lähteained valida hoolikalt. Need peavad olema kõrge aururõhuga, ei tohi termiliselt laguneda soovitud kasvutemperatuuridel, peavad kergesti adsorbeeruma pinnale, ei tohi söövitada kasvavat kilet ja kasvualuseid, ei tohi lahustuda kilesse ja alusesse ning peavad olema kergesti sünteesitavad ja käsitletavad. Lähteainete kõrge aururõhk teeb mugavaks nende transpordi kasvualusele ja hoiab ära nende kondenseerumise pinnale. See parameeter muutub kriitiliseks eelkõige madalatel kasvutemperatuuridel. Lähteainete termiline stabiilsus on aga oluline, kui soovitakse kasutada kõrgemaid kasvutemperatuure [14].

Aatomkihtsadestamise protsess võib aset leida erinevat tüüpi reaktorites. Tavaliselt kasutatakse normaalrõhust madalamaid rõhke. ALD meetodi puhul ei tohiks kasvava tahkisekile paksus sõltuda lähteainete voost, see tähendab, et kui reagentide doos ületab monokihi täitmiseks vajaliku taseme, siis on kasvukiirus on proportsionaalne korratavate tsüklite arvuga, mitte lähteainete doosiga. Joonisel 3a on skemaatiliselt kujutatud kile paksuse sõltuvus koordinaadist piki lähteainete liikumise suunda gaasivoolureaktoris ideaalse ALD protsessi jaoks, kui pole toimunud lähteainete kondenseerumist kambri seintele, lähteainete vahelised puhastused on olnud piisavalt pikad ning pole toimunud lähteainete lagunemist

temperatuuri toimel. Joonis 3b kirjeldab kile paksust juhul, kui puhastus lähteainete dooside vahel on olnud ebapiisav. Analoogilist paksuse profiili võib põhjustada aga ka lähteaine lagunemine temperatuuri tõttu. Joonisel 3c näidatud paksuse profiil viitab jällegi lähteainete doosi vähesusele. Joonisel 3d näidatud paksuseprofiili võib põhjustada kile söövitamine vähemalt ühe kasutatava lähteaine poolt [16].



Joonis 3. Kile paksuse sõltuvus koordinaadist piki lähteainete voogu aatomkihtsadestamisel.

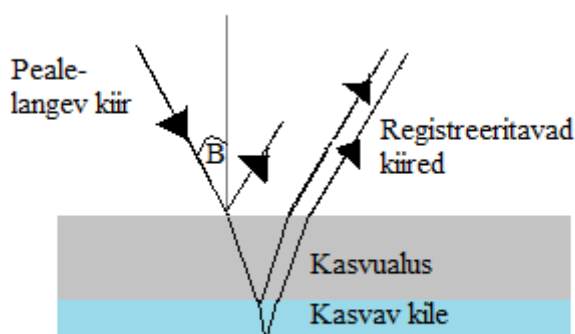
Tänu iseküllastuvale kasvumehhanismile on ALD meetodil palju eeliseid. Reeglina on kasvav kile homogeenne, saab kontrollida täpselt sadeneva materjali paksust, võib kasvatada ühesuguse paksusega kilesid suurtel ja keerulise kujuga alustel isegi kui pole võimalik saavutada ühtlast lähteainete jaotust üle kogu pinna ning saab kasvatada kvaliteetseid kilesid ka madalatel temperatuuridel. Samas on meetodil ka puudusi. Nii on sadestuskiirus väike, ühe tsükli jooksul kasvab vaid murdosa monokihist ja paarisaja nanomeetri paksuse kile kasvatamiseks võib kuluda tunde; väga väheseid ühendeid saab kasvatada elementaarsetest lähteainetest; keemiliste ühendite kasutamisel lähteainena tekivad jääkproduktid, mis mõjutavad kile omadusi; protsess muutub keerukaks, kui kasvatada mitmikühendeid. Seepärast pole paljusid tehnoloogiliselt tähtsaid materjale (näiteks: Si, Ge, Si_3N_4 , mitmekomponendilisi oksiide) otstarbekas valmistada ALD meetodit kasutades, sest see on liiga kulukas [14].

2.3 Meetodid tahkisekilede kasvu ja omaduste uuringuteks

2.3.1 Dielektrikpeegeldus

Astmeline dielektrikpeegeldus [2] on üks meetoditest, mis võimaldab jälgida aatomkihtsadestamise protsesse ja saada infot kile kasvamisest reaajas.

Dielektrikpeegelduse korral mõõdetakse paralleelselt langemistasandiga polariseeritud valguse peegeldumist. Valguse langemisnurk kasvualusele (joonis 4) peab olema Brewster'i nurga lähedane [17]. Sellisel juhul on valguse peegeldumine puhtalt kasvualuselt minimaalne, ideaaljuhul null. Lähteaine ja kile materjali sadenemisel alusele Brewster'i nurga tingimus rikutakse ja tekib peegeldus. Kile kasvades tema paksus suureneb ja signaal muutub järjest intensiivsemaks. Meetodi tundlikkus lubab kile moodustumist jälgida juba esimesest lähteaine pulsist alates [18].



Joonis 4. Astmelise dielektrikpeegelduse skeem. B on Brewster'i nurk [18].

2.3.2 Ramanspektroskoopia

Kokkupuutel molekulidega valgus hajub. Hajumist võib seletada molekuli üleminekuga põhiolekust virtuaalseisundisse footoni neeldumisel ja sellele järgneva footoni kiirgumisega molekuli üleminekul virtuaalseisundist mõnda teise olekusse. Seejuures tuleb silmas pidada, et kui valgus langeb molekulile, siis ta on vastasmõjus nii molekuli elektronpilve kui ka sidemetega. Virtuaalseisund on valguse elektrivälja toimel tekkinud keemilise sideme ebaühtlane laengujaotus, mis tekitab indutseeritud dipoolmomendi.

Rayleigh hajumine on tõenäolisem hajumisprotsess, kus hajunud kiir on umbes 10^3 korda väiksema intensiivsusega, kui oli pealelangev valgus. Sellise hajumise korral läheb molekul üle virtuaalseisundist tagasi põhiolekusse. Emiteeritud kvandi sagedus ja energia on samad, mis olid pealelanguenud valgusel. Selle tõttu nimetatakse Rayleigh hajumist elastseks hajumiseks.

Ramanhajumisel toimub üleminek põhiolekust virtuaalolekusse ja tagasi mingile kindlale rotatsiooni- või vibratsiooniergastusnivoole. Hajunud valguse sagedus erineb seetõttu pealelanguenud valguse sagedusest. Sellist hajumist nimetatakse mitteelastseks ja selle

tõenäosus on palju väiksem kui Rayleigh hajumisel. Seepärast kasutatakse ergastava valgusallikana laserit.

Eksisteerib kahte tüüpi ramanhajumist: Stokes'i ja anti-Stokes'i hajumine. Stokes'i hajumise puhul on hajunud footoni energia madalam kui ergastuseks kasutatava valguse energia, sest ergastus toimub põhiolekust ja relakseerub mingile kõrgemale ergastusnivoole. Anti-Stokes'i hajumisel on ramanhajunud footonid kõrgema energiaga kui pealelängenud valguse omad. Siis on molekul algselt mingil kõrgemal ergastusnivool ja relakseerub madalamale nivoole. Ramanhajumise valguse sagedus muutub kui ergastava valguse sagedus muutub, sest ergastava ja hajunud valguse energiatega nihe on konstantne.

Sellised energianihked annavad informatsiooni süsteemi võnketüüpide kohta, mida saab omistada erinevatele keemilistele sidemetele. Samuti saab kindlaks teha proovi kristallstruktuuri [19,20].

2.3.3 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgenkiirguse kokkupuutel ainega röntgenkiirgus hajutatakse selle aine aatomite poolt. Aines, kus aatomid on juhuslikult jaotunud, toimub hajumine kõigis suundades ja on ühes kindlas suunas seetõttu madala intensiivsusega. Tahketelt ainetelt, mis moodustavad perioodilise võrega kristalle, toimub hajumine ainult teatud kindlates suundades ning nendes suundades on hajunud e. difrakteerunud kiir suhteliselt suure intensiivsusega. Difrakteerunud kiire suua määramiseks kasutatakse Braggi valemit:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda,$$

kus n on difraktsioonijärk, d on aatomtasandite vahekaugus, θ on langemis- ehk Braggi nurk ja 2θ on difraktsiooninurk. Ülejäänud suundades hajunud kiired kustutavad üksteist ja intensiivsus on oluliselt väiksem või puudub üldse

Difraktsioon sarnaneb mõneti peegeldusele, sest kiire langemisnurk aatomtasandi suhtes on võrdne peegeldumisnurgaga sama tasandi suhtes. Samas peab meeles pidama, et peegeldus toimub ainult pinnakihis, kuid difraktsioonil mängivad rolli kõik aines olevad ja primaarkiire tee jäädav aatomid. Peegeldumine toimub kõikide nurkade korral ja suure intensiivsusega, aga difraktsioon ainult lubatud (Braggi) nurkade juures ning on oluliselt väiksema intensiivsusega.

Röntgenstruktuuranalüüsil määratakse Braggi seadusest erinevate aatomtasandite vahekaugused. Teades priimaarkiire lainepikkust (λ) ja mõõtes Braggi nurga (θ), saame arvutada kristallvõre aatomtasandite vahekaugused (d)

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)}$$

Röntgenstruktuuranalüüsiga saab määrata kristallvõre tüübi ja võrekonstandid, aine faasilise koostise ja mitmefaasiliste ainesegude puhul ka üksikute faaside protsendilise sisalduse, kristallstruktuuri orientatsiooni jpm [21].

2.3.4 Röntgenfluorestsents-spektromeeria

Röntgenfluorestsents-spektromeetria on meetod elementanalüüsiks. Tal on suur selektiivsus kõikide elementide suhtes, mis jäävad berülliumi ja uraani vahele ning samuti lai vahemik kvantitatiivseks analüüsiks (ppm kuni 100%).

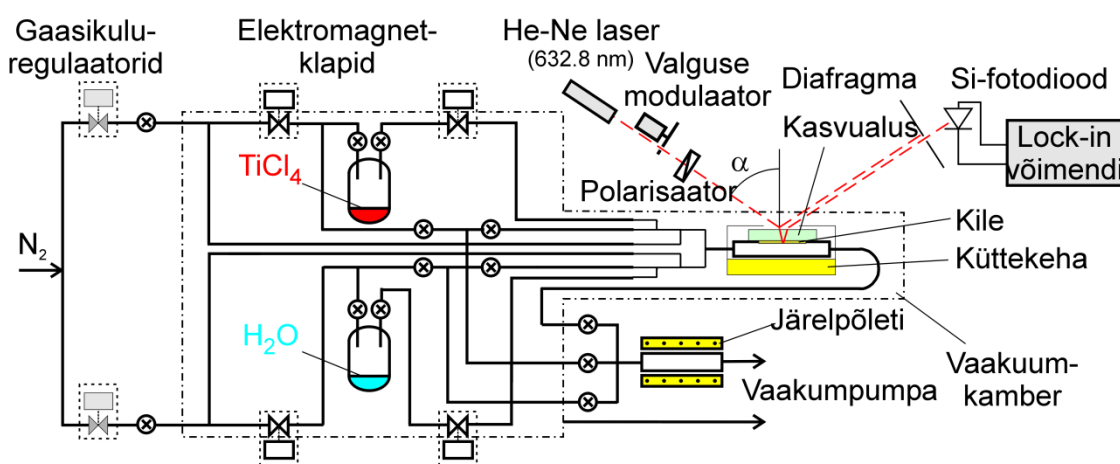
Röntgenfluorestsentskiirgus tekib, kui uuritavat objekti pommitatakse, kas röntgen- või gammakiirgusega ning selle tulemusena kiirgub aimest karakterne röntgenkiirgus. Ergastava kiirguse neeldumisel lüüakse näiteks K kihist välja elektron ja aatom ioniseerub. Elektroni vakants täidetakse uue elektroniga, mis on pärit mõnest kaugemast kihist. Kui elektron tuleb L orbitaalilt, siis sellist kiirgusejoont tuntakse K_α joonena. Samuti võib tulla elektron mõnelt veel kõrgemalt nivoolt. Kui näiteks M kihist, siis sellist kiirgust nimetatakse K_β üleminekuks. Sellised ülemineked on iga elemendi aatomile omased ja võimaldavad seetõttu määrata keemiliste elementide sisaldust uuritavas objektis [22].

3. Eksperiment

3.1 Kasvutingimused

Õhukesed TiO_2 kiled kasvatati gaasivoolureaktoris (joonis 5), mis oli ehitatud Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis [23]. Kilede kasvamine toimus kvartskambris. Selle üheks seinaks on kvartsklaasist plaat, mis on nii kasvualus kui ka reaktsoonikambri aken. Kvartskambri põhja saab asetada ka teisi aluseid, kuid nende mõõtmed peavad olema väiksemad võrreldes kambri aknaks oleva kvartsalusega. Reaktsoonikambri ümber on grafiitahi, mida kuumutatakse halogeenlambiga. Temperatuuri hoidmine on automatiseeritud. Kasvuprotsess toimub alandatud rõhul. Selleks evakueeritakse kasvukambrit rotatsioonipumbaga.

Lähteainena kasutati titaantetrakloriidi (TiCl_4) ja vett. Kasvatuse käigus hoiti lähteaineid termostateeritud katseklaasides, titaankloriidi 20°C ja vett 10°C juures. Lähteainete aurud suunati kasvutsooni kandegaasi abil, milleks antud töös oli lämmastik. Lähteainete pulsse ja nende vahelist puhastusaja pikkust kontrolliti arvutiprogrammiga, mis juhtis magnetklappe. Magnetklappide lahtioleku aeg määras lähteaine pulsside pikkuse.



Joonis 5. Kasutatud aatomkihtsadestamise reaktori põhimõtteskeem [23].

Kilede kasvu jälgiti reaajalise optilise dielektrikpeegelduse abil. Polariseeritud He-Ne laseri valgus, mille lainepikkus on 632,8 nm, suunati kvartsklaasist kasvualusele Brewster'i nurga all. Peegeldunud valgus registreeriti fotodiodiga. Fotodiodi ette oli paigutatud diafragma, millega lõigati välja kasvualuse teiselt poolelt peegelduv kiir. Signaal registreeriti isekirjutaja abil.

Kõikide kilede sadestamisel kasutati kasvutsüklit 0,5-2-2-2 sekundit, see tähendab, et titaantetrakloriidi juhiti reaktsioonitsooni 0,5 sekundit, seejärel puhastati reaktsioonitsooni puhta lämmastiku läbipuhumisega 2 sekundi jooksul, järgnes veeauru 2-sekundiline pulss ning uuesti 2-sekundiline reaktsioonitsooni puhastamine kandegaasiga. Kandegaasi voog arvestatuna ümber normaalingimustele oli 10 ml/min. Iga sadestuse ajal kasvatati kile kvartsist, α -Al₂O₃ (001) ehk c-safiirist, α -Al₂O₃ (012) ehk r-safiirist ja ränist alustele.

Kilesid kasvatati temperatuurivahemikus 145 kuni 600 °C. Täpsemalt uuriti kilede kasvu temperatuuridel 230, 505 ja 595°C juures. Seejuures varieeriti kile paksuseid muutes sadestamiseks kasutatud tsüklite arvu 10-st kuni 5100-ni.

3.2 Analüüsimeetodid

Kasvatatud kilede omadusi uuriti röntgenfluorestsents-spektroskoopia, ramanspektroskoopia ja röntgendifraktsiooni meetoditega.

Kilede masspaksuste arvutamiseks teostati mõõtmised röntgenfluorestsents-spektromeetril Rigaku ZSX 400. Ti-K_α joone intensiivsust mõõdeti 3x60 sekundit, tulemused keskmistati ja etaloni järgi arvutati igale kilele masspaksus, st kile mass pinnaühiku kohta. Kuna täpselt olid teada ainult etalonkilede tihedused, kuid mitte kõigi mõõdetavate kilede tihedused, mis sõltusid nii kilede paksustest, aluse materjalist kui ka kasvutemperatuurist, siis käesolevas töös on kilede paksust iseloomustavad tulemused esitatud ainult masspaksustes.

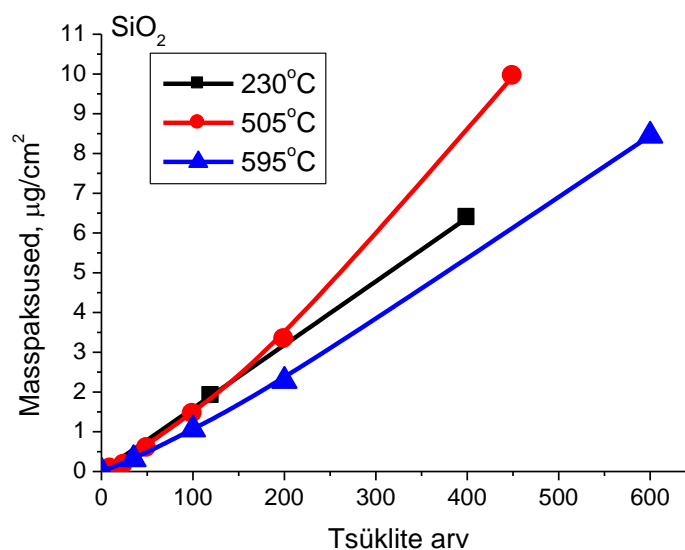
Röntgendifraktsioonanalüüsiks kasutati difraktomeetrit Rigaku Smartlab, millel oli vasest anoodiga röntgentoru. Sellelt saadud Cu-K_α kiirguse lainepikkus on 1,54 Å. Röntgentoru töövool oli 200 mA ja pinge 45 kV. Difraktsioonmõõtmistel skaneeriti 2θ vahemikke 20 kuni 80°.

Ramanhajumise mõõtmistel kasutati spektromeetrit Renishaw inVia, mille laseri lainepikkus oli 514 nm. Mõõdeti fokuseeritud laserkiirega, reeglina 3x30 sekundit. Kvartsalustele kasvatatud kilesid mõõdeti 10% laserkiirguse võimsusega ja safiiralustele kasvatatud kilesid 50% võimsusega.

4. Tulemused ja nende analüüs

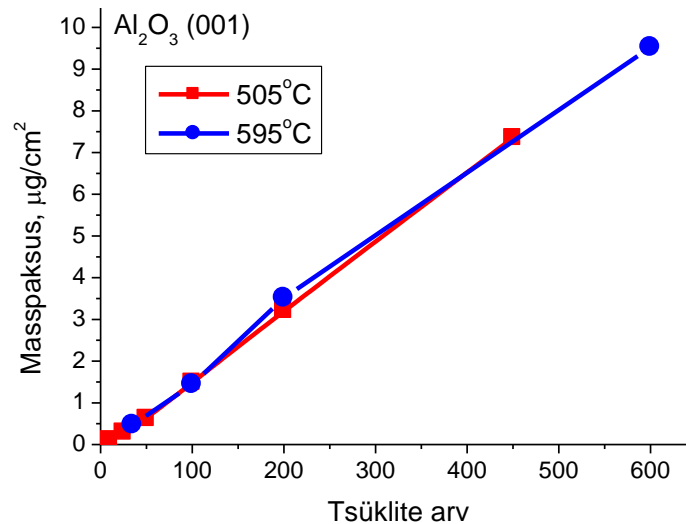
4.1 Kile kasvukiiruse sõltuvus kasvualusest ja temperatuurist

Joonisel 6 on toodud kvartsalusele kasvatatud kilede masspaksuste sõltuvus ALD tsüklite arvust kasvutemperatuuridel 230, 505 ja 595°C. Esitatud graafikutelt on näha, et kõige kiiremini kasvab kile 505°C ja kõige aeglasemalt 595°C juures. Kasvutemperatuuril 230°C on kasv lineaarne st kile paksus kasvab võrdeliselt tsükliarvuga. Temperatuuril 595°C on kile kasv peaaegu lineaarne. Kõige ebalineaarsem on kile paksuse sõltuvus tsüklite arvust 505°C juures, kuigi sellelgi temperatuuril võib leida tsüklite vahemiku (50-200), kus paksus on üsna heas lineaarses sõltuvuses tsüklite arvust. Kile kasvu ebalineaarsust võib põhjustada lähteainete erinev seostumine kasvualuse ja juba kasvanud kile pinnaga. Amorfset SiO_2 alusel võtab nukleatsioonitsentrite tekkimine rohkem aega ning kasv pole nii kiire. Kui kasvutsentreid tekib juurde, siis ka kasvukiirus suureneb. Täiendavalt mõjutab kasvu kiirust ilmselt pinnakaredus, sest kui kile muutub karedamaks, siis esiteks suureneb eripind ja teiseks on lähteainetel kergem pinnaga seonduda.



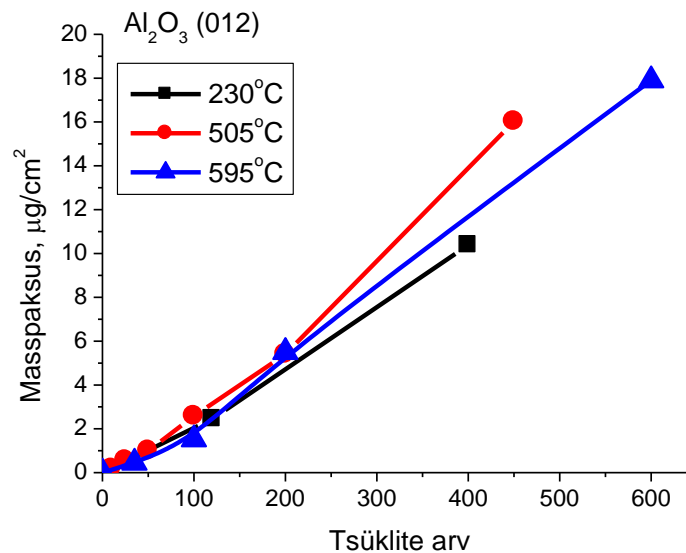
Joonis 6. Kvartsalustele erinevatel kasvutemperatuuridel kasvatatud kilede masspaksuse sõltuvus tsüklite arvust kasvu alguses.

Jooniselt 7 on näha, et c-safiiraluse puhul kasvab kile paksus kasvutemperatuuridel 505°C ja 595°C praktiliselt võrdeliselt tsüklite arvuga. Samuti on näha, et nendel temperatuuridel on kasvukiirused c-safiiralustel ühesugused.



Joonis 7. C-safiiralustele erinevatel kasvutemperatuuridel kasvatatud kilede masspaksuste sõltuvus tsüklite arvust kasvu alguses.

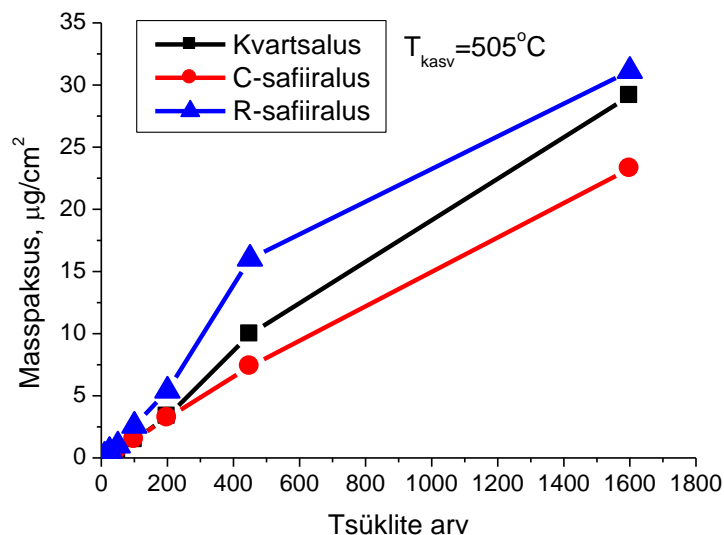
Jooniselt 8 on näha, et r-orientatsiooniga safiiralustele kasvab kile kõige kiiremini 505°C ning kõige aeglasemalt 230°C juures. Nii nagu kvartsaluse puhulgi, kasvab kile r-safiiril enam-vähem lineaarselt ainult 230°C juures. 505°C ja 595°C korral ei ole kile paksus kasvu algfaasis võrdelises sõltuvuses tsüklite arvust.



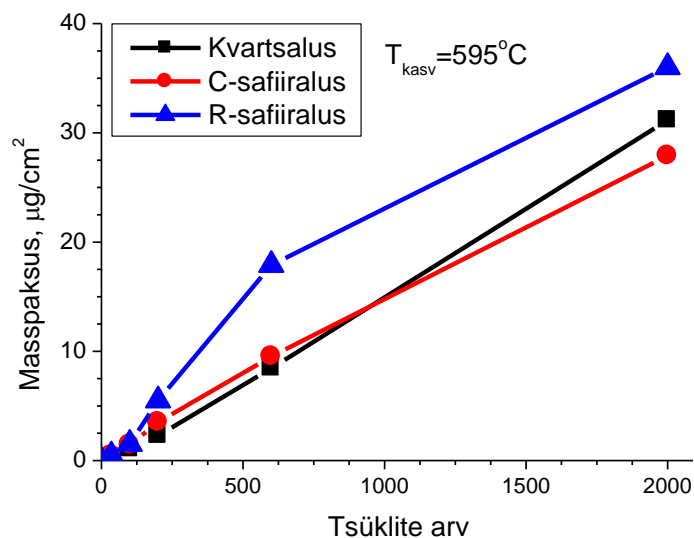
Joonis 8. R-safiiralustele erinevatel kasvutemperatuuridel kasvatatud kilede masspaksuste sõltuvus tsüklite arvust kasvu alguses.

Joonised 9 ja 10 iseloomustavad kilede kasvu erinevatele alustele laiemas paksuste vahemikus. Jooniselt 9 järeldub, et kasvutemperatuuril 505°C kasvab TiO₂ kile kõige kiiremini r-safiiralusel. C-safiiril kasvab kile kõige aeglasemalt, kuid kile paksuse sõltuvus

tsükliarvust on võrdeline. Kvarts- ja c-safiiralusel hakkab kile kasv kiirenema vastavalt alates 100ndast ja 200ndast tsüklist. Pärast 450 tsükli muutub kasvukiirus taas väiksemaks. Joonisel 10 toodud graafikul on näha, et temperatuuril 595°C kasvab kile paksus võrdeliselt tsüklite arvuga kvartsalusel ja c-safiiril. R-safiiri puhul on 595°C juures märgata samasugust kasvukiiruse suurenemist ja sellele järgnevat vähenemist nagu 505°C juureski.



Joonis 9. Temperatuuril 505°C erinevatele kasvualustele kasvatatud kilede massipaksuste sõltuvus tsüklite arvust.



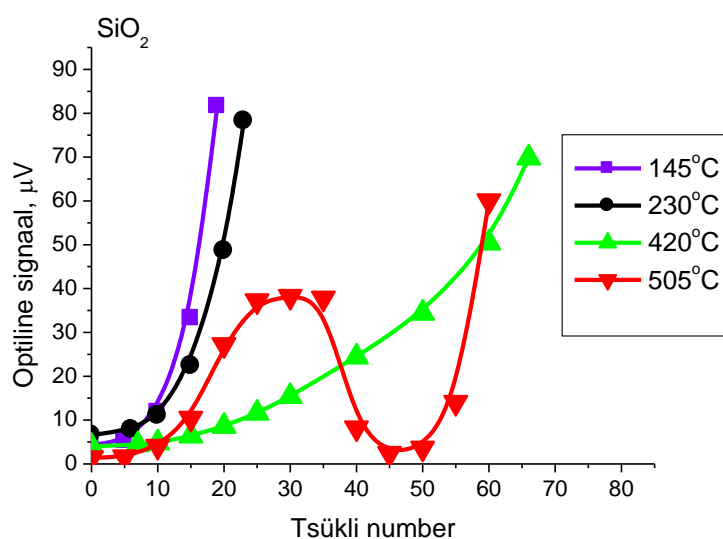
Joonis 10. Temperatuuril 595°C erinevatele kasvualustele kasvatatud kilede massipaksuste sõltuvus tsüklite arvust.

Üldiselt on näha, et kile kasvab kõige kiiremini r-safiiralusel. C-safiiril kasvab kile paksus nii 505°C ja 595°C juures võrdeliselt tsükliarvuga. Kile paksus on lineaarses sõltuvuses tsüklite arvust ka 230°C juures kasvatatud objektidel.

4.2 Dielektrikpegeldus

Dielektrikpegelduse nähtuse analüüsist [21] järelduvalt peaks dielektrikpegelduse optiline signaal suurenema kile paksuse kasvades paraboolselt eeldustel, et kile on homogeenne ja et kile ja aluse ning kile ja ümbritseva keskkonna piirpindadel ei ole siirdekihte. Joonisel 11 toodud optilise signaali sõltuvus tsükli numbrist näitab, et signaal on paraboolne funktsioon tsüklite arvust kasvutemperatuuridel 145–230°C. Sellest tulemusest võiks omakorda järeldada, et nendel temperatuuridel on kile paksus võrdeline rakendatud tsüklite arvuga [21]. Joonis 6 kinnitab, et temperatuuril 230°C see nii ka on. Toetudes varasematele uuringutele [21] võib järeldada, et sama seos kehtib ka temperatuuril 145°C.

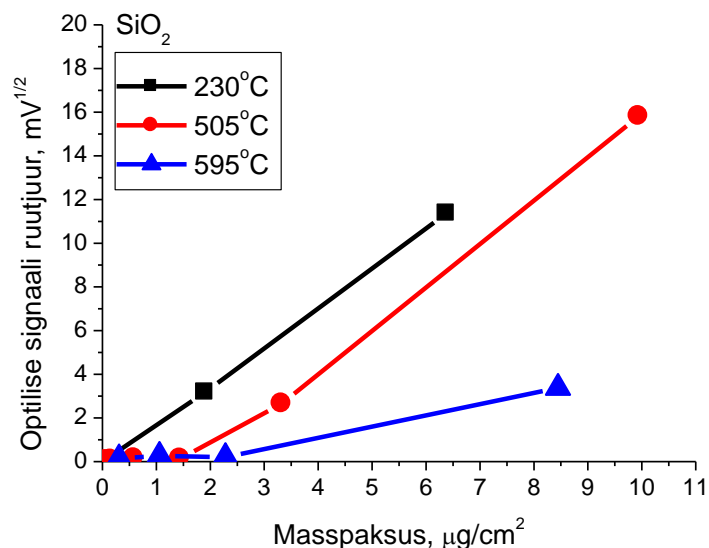
Temperatuuridel 420–595°C tehtud reaalarajalistel mõõtmistel optiline signaal tsüklite arvust paraboolselt ei sõltunud. Temperatuuril 420°C ei olnud kõrvalekalded suured. Temperatuuridel üle 500°C suureneb aga optiline signaal kile kasvu alguses isegi mittemonotoonselt (joonis 11). Monotoonseks muutub optilise signaali kasv temperatuuridel 505°C ja 595°C vastavalt peale ~50ndat ja ~300ndat tsükli. Üheks põhjuseks optilise signaali mitteeotuspärasele sõltuvusele tsüklite arvust on kile paksuse mittelineaarne kasv tsüklite arvu suurenemisel. Seepärast on allpool vaadeldud ka optilise signaali sõltuvust masspaksusest (joonis 12).



Joonis 11. Kvartsalustele kasvatatud kilede optilise signaali sõltuvus tsükli numbrist erinevatel temperatuuridel

Jooniselt 12 on näha, et temperatuuril 230°C kasvabki optiline signaal kilepaksuse suurenemisel ootuspäraselt, st paraboolselt, kuna optilise signaali ruutjuur on lineaarne funktsioon masspaksusest. Sellel joonisel esitatud andmed ei välista analoogilist sõltuvust ka temperatuuridel 505 ja 595°C, kuid seal võib seda oodata ainult alates masspaksustest, mis ületavad 2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Väiksemate masspaksuste piirkonnas, ilmnevad nendel temperatuuridel märkimisväärsed kõrvalekalded teooria poolt ennustatud sõltuvusest.

Jooniste 6 ja 11 võrdlusest järeldub, et ka kile paksuse monotoonsel suurenemisel kasvu alguses kuni masspaksusteni umbes 0,6 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ suureneb optiline signaal temperatuuril 505°C mittemonotoonselt. Temperatuuril 595°C on vastav piirkond veelgi laiem. Sellise signaali käitumise põhjuseks võib olla laserkiire hajumine kile pinnal, kui kile hakkab kasvama saarekestena. Samuti võib aluse ja kile materjali vastatastikune difusioon ja muutuva koostisega siirdekihi teke avaldada peegeldusele olulist mõju. Lisaks mõjutavad dielektrikpeegelduse signaali kile kasvu käigus toimuvad kristalliseerumisprotsessid. Et selgitada välja, milline võiks olla kile struktuuri muutuste mõju dielektrikpeegelduse signaalile ja kile kasvu kiirusele erinevatel alustel, viidi läbi rida struktuuranalüüse, mille tulemused on esitatud allpool.

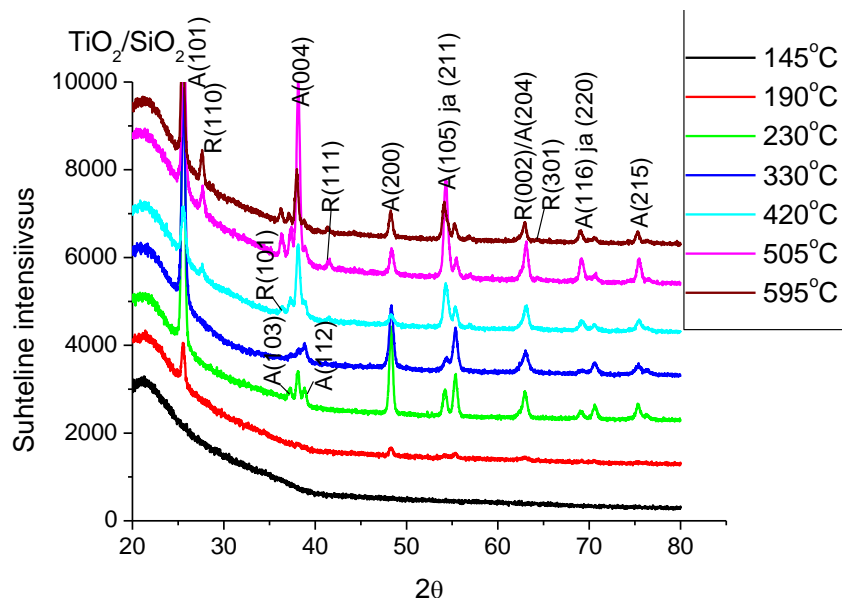


Joonis 12. Optilise signaali sõltuvus TiO_2 kile masspaksusest. Graafikul on esindatud kiled, mille paksused ei ületa 26 nm.

4.3 Struktuur

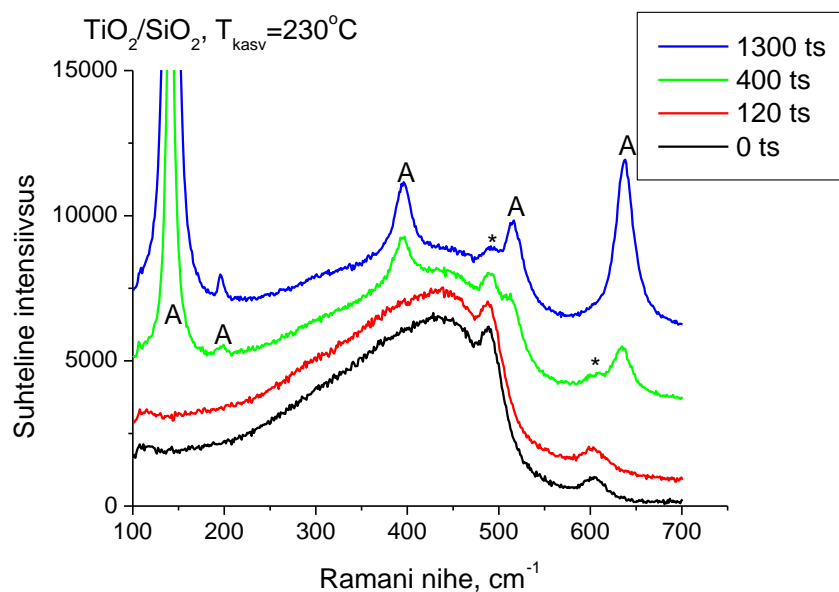
Jooniselt 13 on näha, et 145°C juures kvartsalusel kasvanud kile on amorfne. 190°C juures moodustub anataas, mis jääb püsima kuni 595°C, s.o maksimaalse käesolevas töös kasutatud

temperatuurini. Kasvutemperatuuri tõusuga kuni 330°C-ni anataasi joone intensiivsus kasvab näidates anataasi sisalduse suurenemist ja/või struktuuri täiustumist kiles. Temperatuurist 420°C alates moodustub kiledes lisaks anataasile ka rutiil, mille osakaal kasvutemperatuuri tõustes suureneb, kuid ka 595°C juures tekib kiledesse siiski veel ka anataasi. Samuti võib öelda, et kristallitidel ei ole kiledes valdavat eelisorientatsiooni.

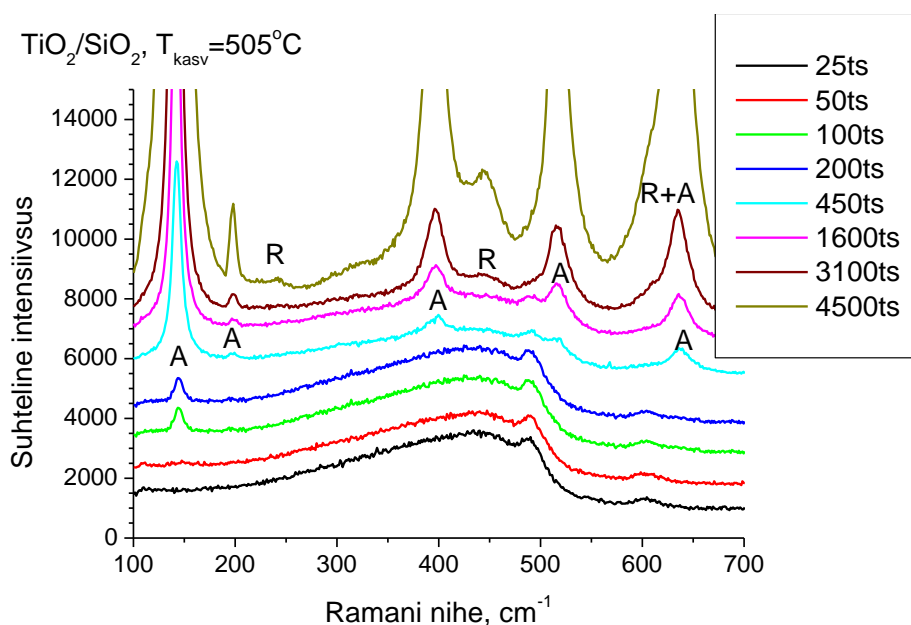


Joonis 13. Röntgendifraktsiooni pilt, mis on tehtud kasutades libiseva kiire geometriat. Kasvualuseks on amorfne kvartsklaas. Kasvutsüklite arvu on varieeritud nii, et kilede paksused jäävad vahemikku 70–95 nm. Joonisel tähistab A anataasi reflekse ja R rutiili reflekse.

Joonisel 14 on näha, et ramanhajumine, mis on väga tundlik anataasi faasi suhtes, ei ole võimeline seda faasi avastama 230°C juures kasvatatud kiledes, mille kasvatamiseks on kasvatatud kuni 120 tsüklit. Sellise kile hinnanguline paksus on 4,8 nm ja see kile on ilmselt amorfne, sest kõrgemal temperatuuril kasvatatud kiledes oli anataasi faas sama (mass)paksuse juures ramanhajumisega avastatav (joonised 15 ja 16). Kile paksuse kasvades suureneb anataasi joonte intensiivsus. Teisi kristallfaase ramanhajumine ega ka röntgendifraktsioon nendes kiledes ei tuvastanud.



Joonis 14. Kvartsalusele 230°C juures kasvatatud erinevate paksustega kilede ramanhajumise spektrid. Joonisel tähistab A anataasi jooni, R rutiili jooni ja * alusest pärit jooni.

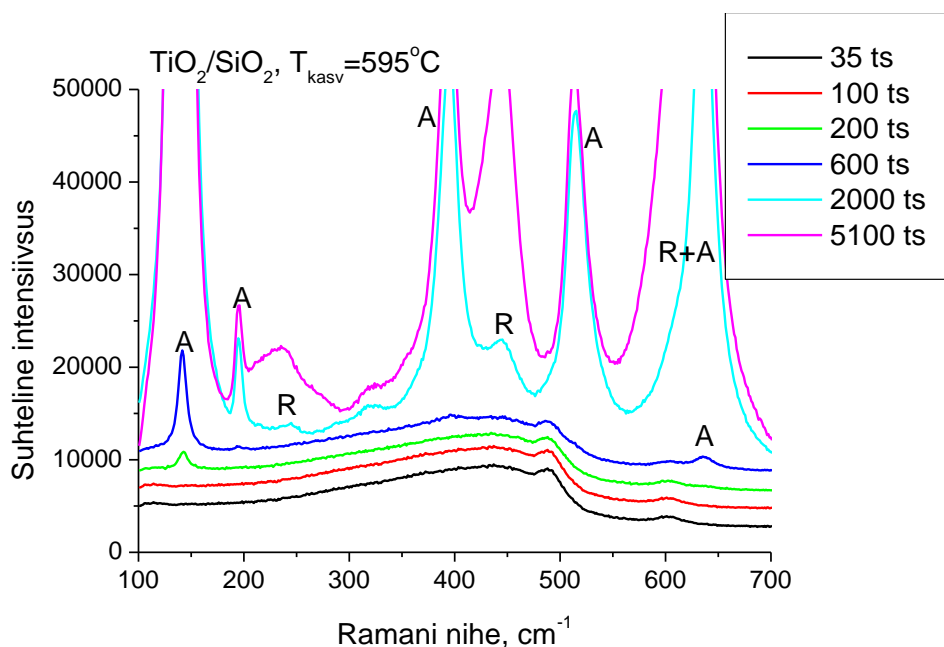


Joonis 15. Kvartsalustele 505°C juures kasvatatud TiO₂ kilede ramanhajumise spektrid. Joonisel tähistab A anataasi jooni ja R rutiili jooni.

Jooniselt 15 on näha, et temperatuuril 505°C hakkab anataas kiledesse moodustuma, kui on kasutatud vähemalt 100 tsükli. 25 ja 50 kasvutsükli puhul pole näha ühtegi joont, mis võiks olla kilest tingitud, kuid XRF andmete põhjal võib öelda, et ka 10 tsükli jooksul on alusele

kile sadenenud. Kiledesse, mille kasvatamiseks on kasutatud üle 3100 tsükli, on moodustunud ka rutiili juba sellistes kogustes, et see on mõõdetav ramanhajumisega. XRD andmete põhjal võib öelda, et tegelikult sisaldavad rutiili ka juba 1600 tsükliga kasvatatud kiled.

Erinevalt kasvutemperatuurist 505°C, on 595°C juures kasvatatud kiledesse tekkinud ramanhajumisega tuvastavas kontsentratsioonis anataasi alles siis, kui kile kasvatamiseks on kasutatud vähemalt 200 tsükli (joonis 16). XRF andmed kinnitavad aga seda, et tegelikult on kile kasvanud ka juba 35 kasvutsükli jooksul. Kiledesse, mille kasvatamiseks on kasutatud vähemalt 2000 tsükli, on tekkinud ka rutiil. Nii nagu 505°C korral, on ka 595°C puhul näha, et kile paksuse kasvuga hakkab rutiili osakaal kiledes tõusma.

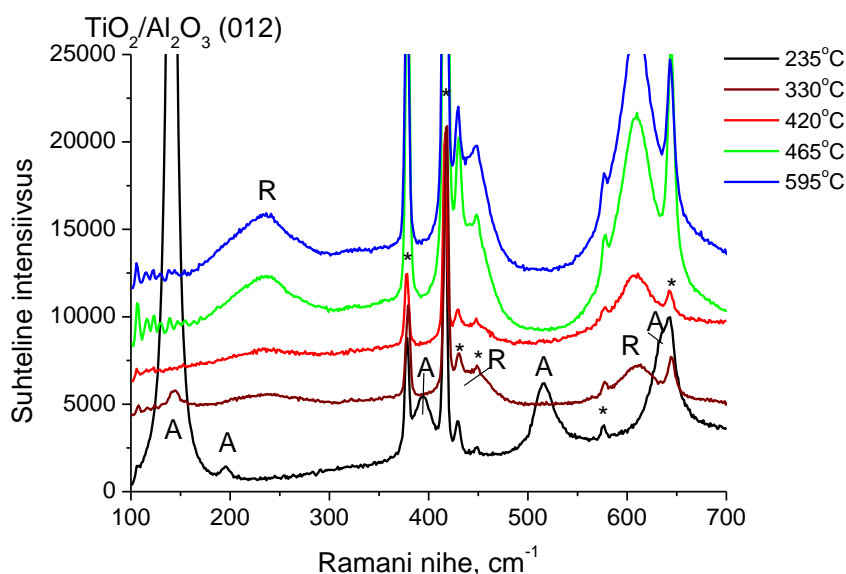


Joonis 16. Kvartsalustele 595°C juures kasvatatud TiO₂ kilede ramanhajumise spektrid. 2000 ja 5100 tsükliga kilesid mõõdeti 9x10 sekundit, teisi 3x30 sekundit. Joonisel tähistab A anataasi jooni ja R rutiili jooni.

Võrreldes astmelise dielektrikpeegelduse (joonised 11 ja 12) ja struktuurianalüüsi (joonised 15 ja 16) andmeid võib järeldada, et kasvutemperatuuride 505 ja 595°C juures algab dielektrikpeegelduse signaali ootuspärane tõus enam-vähem samal ajal (alates 100ndast ning 200ndast tsüklist), kui kiledesse hakkab tuvastavates kogustes tekkima anataasi faasi. Kuna titaani on aga juba varem XRF andmetel sadenenud küllalt suurtes kogustes ja kuna madalamatel temperatuuridel (230°C) üleminek amorfsest faasist anataasi faasi

dielektrikpegelduses anomaaliaid esile ei kutsu, siis võib dielektrikpegelduse signaali ebatavaline käitumine kõrgetel temperatuuridel olla põhjustatud kile materjali difusioonist alusesse (ja vastupidi). Selle tulemusel tekib difuusne siidekiht, mis ei anna ootuspärast dielektrikpegelduse käiku ja milles on ühtlasi pärsitud kristallisatsioon. Siiski ei saa välistada ka saarelise kasvu ja sellega kaasneva valguse hajumise pärssivat mõju dielektrikpegelduse signaalile.

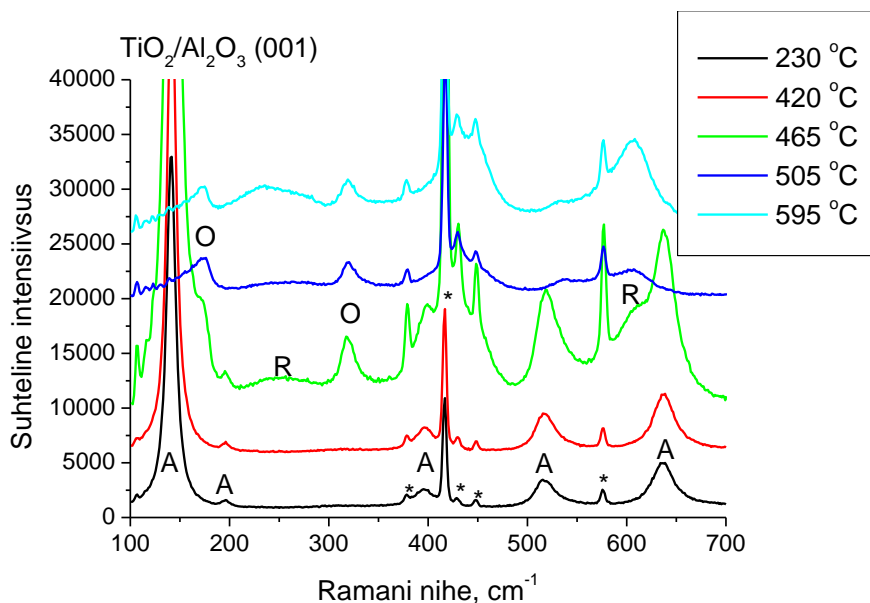
Jooniselt 17 on näha, et temperatuuril 235°C tekib r-safiirile kasvanud kiles ainult TiO_2 anataasi faas. Temperatuurivahemikus 235–330°C toimub üleminek anataasist rutiiliks. Temperatuuril 330°C kasvatatud kile ramanhajumise spektris on näha väga nõrka anataasi riba, kuid arvestades, et ramanspektroskoopia on väga tundlik anataasi suhtes, siis võib öelda, et seda faasi kiles on äärmiselt vähe. Samuti olenes anataasi piigi olemasolu laserkiire asukohast kilel, mis samuti viitab sellele, et teda leidub vähe ja ainult teatud kile piirkondades. Temperatuuridel 420–595°C r-safiirile kasvatatud kiledes oli tuvastatav ainult rutiil.



Joonis 17. R-safiirile erinevatel temperatuuridel kasvatatud TiO_2 kilede ramanhajumise spektrid. Joonisel tähistab A anataasi jooni, R rutiili jooni ja * alusest pärit jooni.

C-safiirile temperatuuridel 230–420°C kasvatatud kiledes oli registreeritav ainult anataas (joonis 18). Edasisel temperatuuri tõstmisel lisandub kilesse ka rutiil ning ortorombiline TiO_2 -II kõrgrõhufaas, mis puudub nii kvartsalusel kui ka r-safiiralusel kasvanud kiledel. Kõrgrõhufaasi tekkimine võib olla põhjustatud hapniku puudujäägist või võrekonstatide

mittesobivusel tekkinud sisepingetest [24]. Anataas kaob täielikult alles 505°C juures. Nii sellel kui ka kõrgemal temperatuuril kasvatatud kiles on tuvastavad vaid rutiil ja TiO₂-II. Seega võib öelda, et kasvutemperatuuri tõusuga muutub lõpuks domineerivaks rutiil nii r- kui ka c-safiiril. R-safiiril toimub üleminek anataasist rutiili palju madalama temperatuuril kui c-safiiril. Samuti ei teki r-safiiril selle ülemineku käigus TiO₂-II faasi.



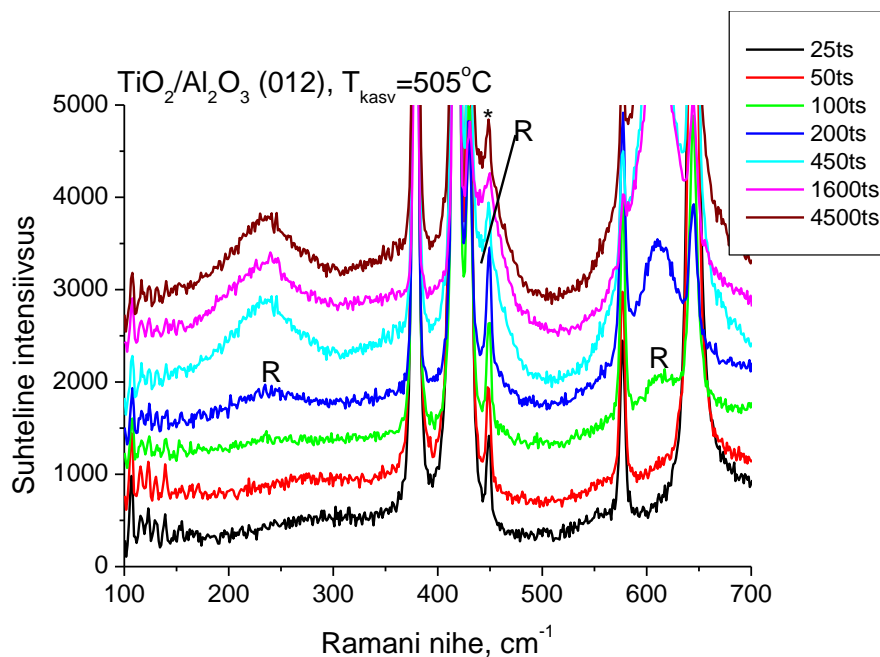
Joonis 18. C-safiirile erinevatel temperatuuridel kasvatatud TiO₂ kilede ramanhajumise spektrid. Joonisel tähistab A anataasi jooni, R rutiili jooni, O TiO₂-II jooni ja * alusest pärit jooni.

Erineva paksustega kilede uuringud näitasid, et r-safiirile temperatuuridel 505°C ja 595°C kasvatatud kilest võib leida ainult rutiili faasi. Mõlemal kasvutemperatuuril hakkab rutiili spektririba ilmne kilede, mille kasvatamiseks on kasutatud vähemalt 100 tsüklit (joonised 19 ja 20). Struktuurseid muutusi kummalgi temperatuuril kile paksuse kasvades ei esine.

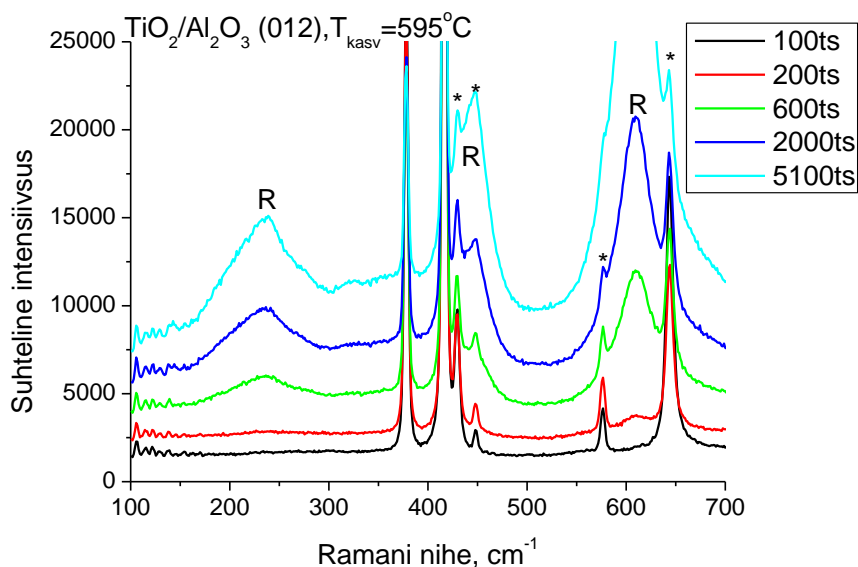
Temperatuuridel 505°C ja 595°C c-safiiril kasvatatud kiledes on TiO₂-II faas tuvastatav kui kasvatamiseks on rakendatud vastavalt 100 ja 200 tsüklit (joonised 21 ja 22). Kasvutemperatuuri tõusuga ja kile paksuse suurenedes tekib lisaks sellele faasile kiledesse ka rutiil, mille osakaal kilede kasvu käigus märgatavalt suureneb.

Ramanhajumise andmete põhjal võib väita, et kõikidel töös kasutatud alustel hakkab kasvutemperatuuri tõusuga ja kile paksuse suurenedes lõpuks domineerima rutiil. Kvartsalusel jääb anataasi faas sisse ka kõrgemal temperatuuridel ja paksematel kiledel. R-safiirist aluste puhul esineb anataasi vaid madalamatel temperatuuridel. Titaandioksiidi kõrgrõhufaas TiO₂-II

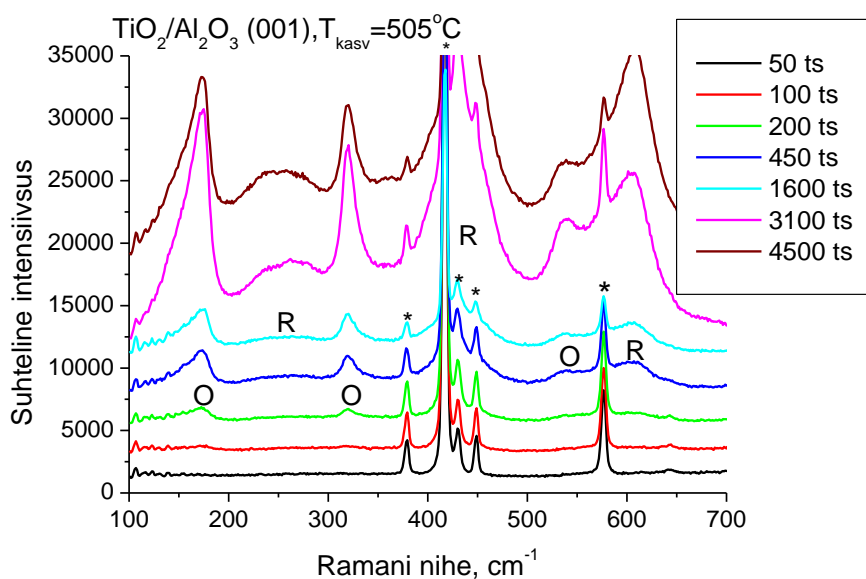
ilmneb vaid c-safiirile kasvatatud kiledes, mis on kasvatatud temperatuuridel üle 465°C ja tema osakaal väheneb kile paksuse kasvuga.



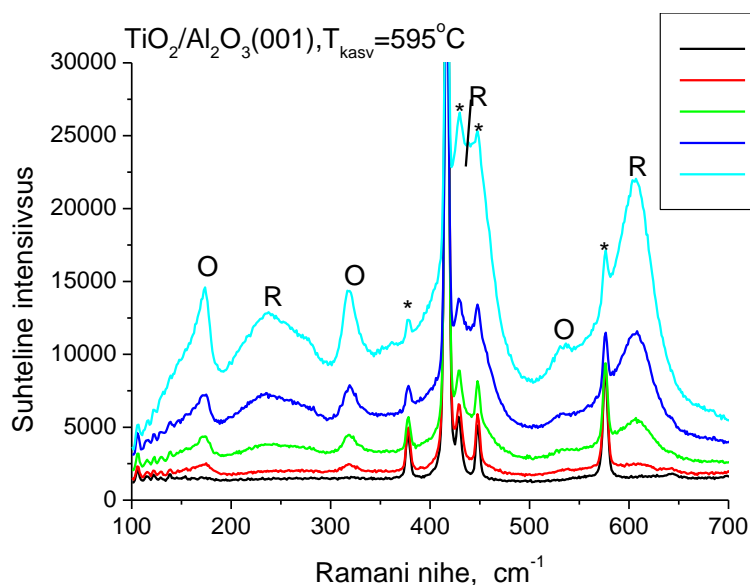
Joonis 19. Erinevate paksustega TiO_2 kilede ramanhajumise spektrid. Kiled olid kasvatatud r-safiirile temperatuuril 505°C. Joonisel tähistab R rutiili jooni ja * alusest pärit jooni.



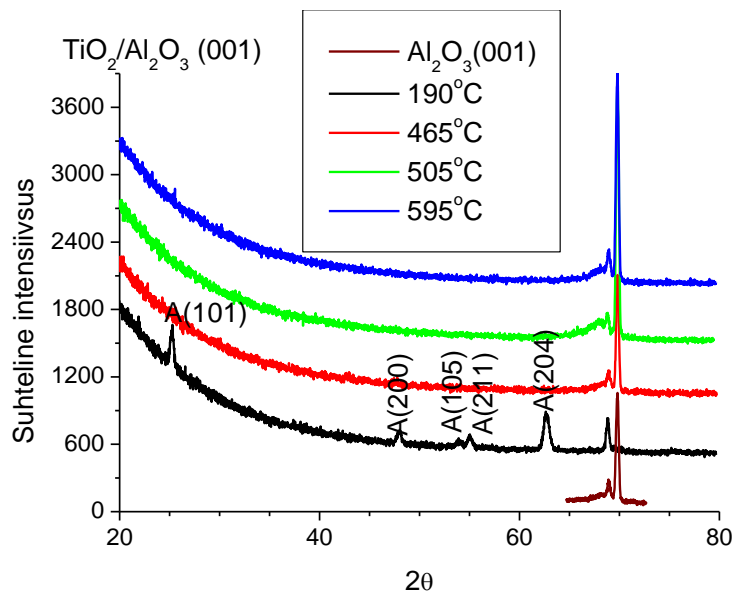
Joonis 20. Erinevate paksustega TiO_2 kilede ramanhajumise spektrid. Kiled olid kasvatatud r-safiirile temperatuuril 595°C. Joonisel R rutiili jooni ja * alusest pärit jooni.



Joonis 21. Erinevate paksustega TiO_2 kilede ramanhajumise. Kiled olid kasvatatud c-safiirile temperatuuril 505°C . Joonisel tähistab R rutiili jooni, O TiO_2 -II jooni ja * alusest pärit jooni.



Joonis 22. Erinevate paksustega TiO_2 kilede ramanhajumise. Kiled olid kasvatatud c-safiirile temperatuuril 595°C . Joonisel tähistab R rutiili jooni, O TiO_2 -II jooni ja * alusest pärit jooni.

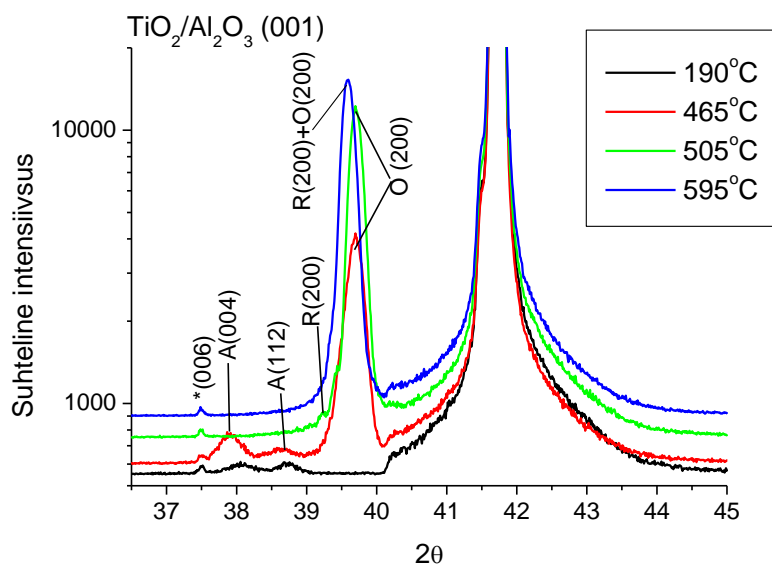


Joonis 23. Röntgendifraktsiooni pilt, mis on tehtud libiseva kiire geomeetriaga.

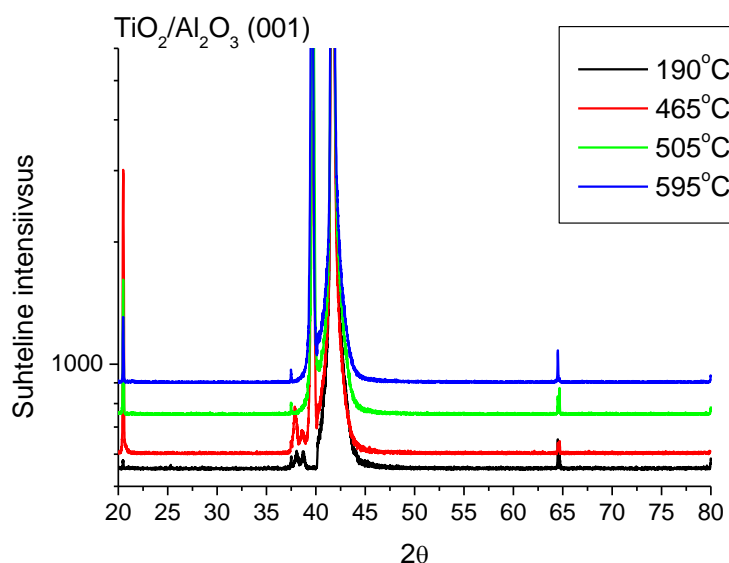
C-safiirile kasvatatud kiledest. Joonisel tähistab A anataasi jooni.

Jooniselt 23, millel on toodud libiseva kiire geomeetriaga mõõdetud difraktsioonipildid, on näha, et c-safiirile kasvatatud kiledes see geomeetria difraktsioonireflekse ei näe (70° juures olevad refleksid on tekkinud c-safiirilt), kuigi kristallilised faasid olid ramanspektroskoopiaga nendes kiledes kindlalt tuvastatud. See viitab kristallitide väga heale orienteeritusele kõrgematel temperatuuridel kasvatatud kiledes või isegi nende kilede epitaksiaalsusele. Selle oletuse kontrolliks mõõdeti kilesid ka sümmeetrilise θ - 2θ röntgendifraktsiooni geomeetriaga (joonised 24 ja 25).

Joonis 24 kinnitab, et temperatuuril 190°C tekib c-safiirile kristallilistest faasidest ainult anataas ja 465°C juures anataasi ja $\text{TiO}_2\text{-II}$ segu, nagu näitavad ka ramanhajumise spektrid. Temperatuuridel 505 ja 595°C moodustub aga rutiili ja $\text{TiO}_2\text{-II}$ segu. Samuti võib jooniste 24 ja 25 põhjal öelda, et temperatuuridel 505 ja 595°C on kile kasvanud väga hästi orienteeritult, sest difraktogrammides esinevatest refleksidest võib kilele omistada ainult rutiili ja/või $\text{TiO}_2\text{-II}$ 200 reflekse. Kõik ülejäänud jooned, sh jooned 20° ja 65° juures on pärit alusest. See tähendab, et ainult rutiili (100) ja/või $\text{TiO}_2\text{-II}$ (100) tasandid on paralleelsed aluse pinnaga. XRD ϕ -skaneeringu andmed, mida käesoleva töö raames ei olnud võimalik põhjalikumalt analüüsida, lubavad koos joonistel 24 ja 25 esitatud andmetega väita, et temperatuuridel 505 ja 595°C olid kiled kasvanud epitaksiaalselt, st et struktuur oli orienteeritud ka pinnanormaaliga ristuv suunas.



Joonis 24. Röntgendifraktsiooni pilt, mis on tehtud sümmeetriline θ - 2θ geomeetriaga. Kilede kasvualuseks oli c-safiir. Joonisel tähistab A anataasi jooni, R rutiili jooni, O TiO_2 -II jooni ja * alusest pärit jooni.



Joonis 25. Röntgendifraktsioonipilt, mis on tehtud sümmeetriline θ - 2θ geomeetriaga. Kilede kasvualuseks oli c-safiir.

Veendumaks, et tegu pole reaktori iseärasuste ega muudest lisanditest/ebapuhtustest tekkinud veaga, kasvatati teise reaktoriga temperatuuridel 430 ja 680°C c-safiirile TiO_2 kiled vastavalt 1300 ja 3000 tsükliga. Nende uurimisel järeldus, et 430°C juures tekkis c-safiiralusele koos anataasiga ka TiO_2 -II. R-safiirile kasvas rutiil ja kvartsile põhiliselt anataas. Kasvutemperatuuril 680°C kasvas c-safiirile kõrgrõhufaas koos rutiiliga. R-safiirile kasvas rutiil ning kvartsile anataasi ja rutiili faaside segu.

Jooniste 15-17 põhjal võib seletada kasvukiiruse muutust kile paksuse suurenemisel (joonis 9 ja 10) struktuuri muutusega. 230°C juures kasvatatud kiledel on paksuse sõltuvus tsükliarvust lineaarne, olenemata kile paksuste vahemikust ja kasvualusest. 230°C juures tekib kiledesse ainult anataas. R-safiiralusel on kasvukiiruse muutus kõige suurem. Graafikute järgi hakkab kasvukiirus tõusma peale 100 tsükli rakendamist. Ramanhajumise andmete põhjal hakkab rutiil kilesse tekkima samal ajal. Seega võib kile kasvukiiruse suurenemine olla põhjustatud rutiili tekkega ja/või sellega kaasneva kareduse suurenemisega. Hilisem kasvukiiruse langus võib olla põhjustatud pinna kareduse vähenemisest peale pinna ühtlast kattumist rutiili faasiga. C-safiiralusele kasvatatud kilede korral on kasv siiski lineaarne. Kuna struktuurandmete põhjal on seal nii ortorombilist kõrgrõhufaasi kui ka rutiili, siis võib see omakorda mõjutada kasvukiirust nii nagu ka aluse erinev orientatsioon. Seega võib lineaarse kasvu põhjuseks nendel alustel olla mitme teguri üheaegne mõju. Nende protsesside paremaks mõistmiseks oleks aga vaja täiendavaid uuringuid, näiteks pinnakareduse mõõtmisi.

5. Kokkuvõte

Töös uuriti aatomkihtsadestamise meetodil kasvatatud õhukesi TiO_2 kilesid. Kiled kasvatati amorfsele kvartsklaasile ning c- ja r-safiirile, temperatuurivahemikus 145–595°C. Kilede kasvatamiseks kasutatud sadestutsüklite arvu varieeriti 10 tsüklist 5100 tsüklini. Lähteainetena kasutati titaantetrakloriidi (TiCl_4) ja vett. Kilede kasvu jälgiti reaalaajalise optilise dielektrikpeegelduse abil. Kilede kasvujärgseks uurimiseks kasutati ramanspektoskoopiat, röntgendifraktsioonanalüüsi ning röntgenfluorestsentspektroskoopiat.

Tehti kindlaks kilede kasvukiiruse sõltuvus kasvualusest ja -temperatuurist ning näidati, et astmeline dielektrikpeegeldus, mis on hea vahend kilede kasvu reaalaajaliseks uurimiseks madalatel temperatuuridel, ei anna päris adekvaatset infot kõrgematel kasvutemperatuuridel. Selgus, et dielektrikpeegelduse signaali mõjutavad kasvu alguses aset leidvad difusiooni ja/või nukleatsiooniprotsessid.

Struktuuriuuringutest tuli välja, et kilede faasikoostis sõltus nii aluse materjalist kui ka safiiraluse orientatsioonist. Amorfsele kvartsklaasist alusele hakkas kile kasvama samuti amorfelt ning alles teatud paksusest alates tekkisid kiles kristallilised faasid, madalamatel temperatuuridel (190–420°C) anataas, temperatuuri tõustes üle 420°C anataasi ja rutiili segu. R-safiiralustel leiti anataasi vaid madalatel kasvutemperatuuridel. Alates temperatuurist 330°C kasvasid nendel alustel ainult rutiili sisaldavad kiled. C-safiiralusele kasvas anataas vähemalt temperatuurini 420°C. Temperatuuridel 505 ja 595°C kasvatatud kiledes anataasi ei leitud. Samas kasvas c-safiiralusele nendel temperatuuridel ortorombilise kristallvõrega TiO_2 -II kõrgrõhufaas, mida ühegi teise kasvualuse puhul ei avastatud.

Soovin tänada Ahti Niiliskit, kes aitas ramanhajumise mõõtmisi läbi viia samuti Ivan Netšipailot tänu kellele teostati röntgenfluorestsentsuuringud ning Hugo Mändarit, kes abistas röntgendifraktsioonanalüüsiga. Suured tänuavaldused ka mu juhendajatele Jaan Aarikule ja Aivar Tarrele.

6. Kasutatud kirjandus

- [1] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, M. Schuisky, A. Hårsta, „Atomic layer growth of epitaxial TiO_2 thin films from TiCl_4 and H_2O on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates,“ *Journal of Crystal Growth* 242 (2002), 189–198.
- [2] N. Dietz, K.J. Bachmann „p-polarized reflectance spectroscopy: a highly sensitive real-time monitoring technique to study surface kinetics under steady state epitaxial deposition conditions“, *Vacuum* 47 (1996), 133–140.
- [3] D.W. Meng, X.L. Wu, F. Sun, L.W. Huang, F. Liu, Y.J. Han, J.P. Zheng, X. Meng, R. Mason, „High-pressure polymorphic transformation of rutile to $\alpha\text{-PbO}_2$ -type TiO_2 at $\{0\ 1\ 1\}_R$ twin boundaries,“ *Micron* 39 (2008), 280–286.
- [4] A.E. Goresy, M. Chen, P. Gillet, L. Dubrovinsky, G. Graup, R. Ahuja, „A natural shock – induced dense polymorph of rutile with $\alpha\text{-PbO}_2$ structure in the suevite from the Ries crater in Germany,“ *Earth and Planetary Science Letters* 192 (2001), 485–495.
- [5] X. Wu, D. Meng, Y. Han, „ $\alpha\text{-PbO}_2$ - type nanophase of TiO_2 from coesite-bearing eclogite in the Dabie Mountains, China,“ *American Mineralogist* 90 (2005), 1458–1461.
- [6] J. Staun Olsen, L. Gerwad, J.Z. Jiang, „On the rutile/ $\alpha\text{-PbO}_2$ -type phase boundary of TiO_2 ,“ *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 60 (1999), 229–233.
- [7] L. Gerward, J.S. Olsen, „Post-rutile high-pressure phases in TiO_2 ,“ *Journal of Applied Crystallography* 30 (1997), 259–264.
- [8] S.Y. Chen, P. Shen, „Laser ablation condensation of $\alpha\text{-PbO}_2$ -type TiO_2 ,“ *Physical Review Letters* 89 (2002), 096106-1–4.
- 9 J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, V. Sammelselg, „Morphology and structure of TiO_2 thin films grown by atomic layer deposition,“ *Journal of Crystal Growth* 148 (1995), 268–275.
- [10] M. Ritala, M. Leskelä, E. Nykänen, P. Soininen, L. Niinistö, „Growth of titanium dioxide thin films by atomic layer epitaxy,“ *Thin Solid Films* 225 (1993), lk 288–295.
- [11] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, V. Sammelselg, „Anomalous effect of temperature on atomic layer deposition of titanium dioxide,“ *Journal of Crystal Growth* 220 (2000), 531–537.

- [12] I. Jõgi, J. Aarik, M. Laan, J. Lu, K. Kukli, H. Käämbre, T. Sajavaara, T. Uustare, „Effect of preparation conditions on properties of atomic layer deposited TiO₂ films in Mo-TiO₂-Al stacks,“ *Thin Solid Films* 540 (2006), 39–47
- [13] V.F. Silva, V. Bouquet, S. Deputier, S. Boursicot, S. Ollivier, I.T. Weber, V.L. Silva, I.M.G. Santos, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, „Substrate-controlled allotropic phases and growth orientation of TiO₂ epitaxial thin films,“ *Applied Crystallography* 63 (2010), 1502–1512.
- [14] J.S. Becker, „Atomic Deposition of Metal Oxide and Nitride Thin Films,“ <http://www.cambridgenanotech.com/theses/jillbeckerthesis.pdf>
- [15] S.M. George, „Atomic Layer Deposition: An Overview,“ (12.02.2009) <http://chem.colorado.edu/georgegroup/images/stories/300.pdf>
- [16] T. Suntola, „Atomic Layer Epitaxy,“ In: *Handbook of Crystal Growth*, Ed. D.T.J Hurle, Elsevier Science (1994), 601–663.
- [17] A. Rosental, P. Adamson, A. Gerst, A. Niilisk, „Monitoring of atomic layer deposition by incremental dielectric reflection“, *Applied Surface Science* 107 (1996), 178–183.
- [18] R. Pärna magistratöö „Aatomkihtsadestatud kroom-titaanoksiidkihid gaasisensorrakendusteks“, Tartu 2007.
- [19] P.J. Larkin „IR and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation,“ Elsevier Inc., 2011.
- [20] S. Šašić, Y. Ozaki „Raman, Infrared and Near-Infrared Chemical Imaging,“ John Wiley & Sons Inc., 2010.
- [21] H. Mändar „Röntgedifraktsiooni kursus. Difraktogrammide saamine, töötlemine ja analüüs,“ Tartu Ülikool, Materjaliteaduse instituut, 1999.
- [22] R.E Van Grieken, A.A. Markowicz „Handbook of X-Ray Spectrometry“, Marcel Dekker Inc, 2002.
- [23] A. Niilisk, A. Rosental, A. Gerst, V. Sammelselg, T. Uustare „Atomic-scale monitoring of the initial growth of TiO₂ thin films“, *Proceedings of SPIE* 4318 (2001), 72–76.

[24] I.E. Grey, C. Li, I.C. Madsen „TiO₂-II. Ambient pressure preparations and structure refinement“, Material Research Bulletin 23 (1988), 743–753.

Summary

Atomic layer deposition of titanium dioxide on quartz and sapphire substrates: effect of substrates on growth rate and structure of thin films

Kristel Möldre

Titanium dioxide thin films grown by atomic layer deposition were investigated in this work. The films were deposited on amorphous quartz and r- and c-sapphire substrates at temperatures varied in a range of 145–595°C. TiCl_4 and H_2O were used as precursors while the number of deposition cycles was varied from 10 to 5100. The growth was monitored in real time by using incremental dielectric reflection method. Raman spectroscopy, X-ray diffraction and X-ray fluorescence methods were used for post-growth characterization of the films.

It was shown that the growth rate depended on the substrates and temperature. The incremental dielectric reflection that is an efficient method for characterization of deposition at lower temperatures was demonstrated to yield inadequate information at high temperatures. Diffusion and nucleation processes are the most probable reasons for that.

Structural studies demonstrated that the phase composition of the films depended on the substrate material as well as on the orientation of sapphire substrates. On amorphous quartz substrates the films started to grow in amorphous phase and only after reaching a certain thickness the films started to crystallize, in anatase phase at lower temperatures (190–420°C) and in mixed anatase and rutile phases at higher temperatures (at 420°C and higher). On r-sapphire substrates, anatase was formed only at lower temperatures. At 330°C and higher temperatures, films containing only the rutile phase were formed on these substrates. On c-sapphire substrates, anatase was formed at temperatures up to 420°C. In the films deposited at 505 and 595°C, no anatase was found. Instead, the films grown at these temperatures contained metastable high-pressure TiO_2 -II phase that was not revealed in the films deposited on other substrates.